

## <記事>融体制御研究分野 (1993.1-1993.12) (研究活動報告)

著者	水渡 英昭, 井上 亮, 工藤 節子, 田辺 潤, 李 光魯, 大貫 義弘, 岸 幹根, 酒井 宏明, 太田 裕巳, 川下 宜郎, 桑田 正樹, 趙 星[イク]
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	49
号	1/2
ページ	152-153
発行年	1994-03-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/33892">http://hdl.handle.net/10097/33892</a>

## 研究活動報告

## 融体相制御研究分野 (1993. 1~1993. 12)

教 授：水渡英昭；助教授：井上 亮  
助 手：工藤節子，田辺 潤  
大 学 院 生：李 光 魯，大貫義弘，岸 幹根，酒井宏明  
太田裕巳，川下宜郎，桑田正樹  
研究留学生：趙 星 昱

融体相制御研究分野では，フラックス精錬による金属の高純度化，高純化，および，フラックス法による高純度複合酸化物微粒子の製造を目的として，高温における熱力学データおよび相平衡関係を求めた．対象とした金属はFe基およびNi基であり，酸化物は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{Li}_2\text{O-MnO}_x$ 系である．1993年の研究活動を要約すると，以下の通りである．

### 1. スラグによる脱窒および脱炭に関する研究

フラックスを用いて熔融金属中の窒素，炭素濃度を制御することを目的として，研究を進めている．ガースラグ間平衡実験として， $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{(-Ar)}$ 混合ガスと平衡する $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ および $\text{CaO-TiO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグ中の窒素濃度を定量し，これらスラグのナイトライド・キャパシティ値を求めた．また， $\text{CaO-TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{BaO-TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-溶鉄間，あるいは， $\text{CaO-TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-溶融ニッケル間で窒素分配比を求めた．その結果，従来困難とされていた高クロム溶鉄あるいは溶融ニッケルからの脱窒が十分可能であることがわかった．これらガースラグ間およびスラグ-メタル間平衡実験結果を基に，各スラグ成分の活量を評価した．

また， $\text{CO-CO}_2\text{(-Ar)}$ 混合ガスと平衡する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系あるいは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x\text{(CrO}_x\text{, NbO}_x\text{)}$ 系スラグ中の炭素濃度を定量し，カーバイトおよびカーボネイトキャパシティを求めた．また，これらスラグと溶鉄との間で炭素分配比を求め，ガースラグ間平衡実験結果と合せて，フラックスによるメタル中の炭素濃度の制御が可能であることを見出した．

### 2. 脱酸および脱硫に関する平衡論的研究

溶鋼精錬において，脱酸・脱硫のために添加されるカルシウムは，非金属介在物の組成を変化させて鋼板の品質を向上させる役割も担っている．しかし，カルシウムによる脱酸・脱硫に関する熱力学データについては，従来，統一の見解が得られていない．

本研究では，カルシウム-酸素間の相互作用助係数の内容を理論的に解明した上で， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-溶鉄間の平衡実験結果を用いて，一次および二次の相互作用助係数およびカルシウムの脱酸平衡定数を評価した．また， $\text{CaS}$ を含む $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-溶鉄間の硫黄分配実験を行い，カルシウム-硫黄間の相互作用助係数，カルシウムの脱硫平衡定数および $\text{CaS}$ の活量係数を求めた．これらの結果を基に， $\text{Fe-Ca-S-O}$ 系融体における $\text{CaS}$ および $\text{CaO}$ の析出条件を検討した．

### 3. 溶鋼の再酸化および過飽和に関する研究

スラグ中の酸化鉄あるいはマンガン酸化物による溶鋼の再酸化を防ぐ操業条件を見出すための基礎的研究として，スラグ-メタル間平衡実験により， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ス

ラグ中のFeOおよびMnOの活量係数を求めた。また、極低酸素鋼溶製のためには、Al脱酸における酸素過飽和現象の抑制は重要である。そこで、溶鉄の酸素過飽和現象におよぼすslag中のFeO濃度の影響を実験的に明らかにした。さらに、界面活性元素であるテルルおよび硫黄を溶鉄に添加した場合、特に、テルル添加によって酸素過飽和現象が解消することを見出した。その理由が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物生成に必要な臨界エネルギーのテルルによる低下にあることを明らかにした。

#### 4. 介在物の生成およびモルフォロジー

溶鋼の冷却・凝固時に析出する酸化物系介在物の組成およびモルフォロジーとメタル組成、冷却条件の関係を調べることににより、介在物の生成機構および介在物組成変化の挙動を明らかにすることを目的としている。

slagと溶鉄をるつぼ中で長時間静置し、一次介在物を完全に浮上分離した状態で平衡および過飽和実験を行った。その後、試料を冷却し、冷却・凝固過程で生じる二次介在物の組成およびモルフォロジーを化学分析およびEPMAにより調べた。また、ミクロトームにより介在物微粒子を切断し、その断面を分析電顕により観察・定量した。その結果、二次介在物の組成・モルフォロジーとメタル中溶質濃度の間には明らかな相関が認められた。介在物組成の変化は凝固ミクロ偏析モデルにより説明することができた。

#### 5. ムライト固体電解質によるシリコンセンサー

溶鉄中のシリコン濃度を迅速に測定するために、従来、 $\text{SiO}_2$  系化合物を含む粉末をジルコニア系固体電解質表面に塗布したシリコンセンサーが報告されているが、高温および低酸素ポテンシャル域における補正が不可欠である上に、塗布層の耐久性が課題となっている。当研究分野では、既に、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) が低酸素ポテンシャル域までイオン伝導体であることを明らかにした。このムライト電解質はそれ自身が  $\text{SiO}_2$  化合物であることを利用して、シリコンセンサーに適用するための研究を行った。その結果、Fe-Si および炭素飽和 Fe-Si 融体中の Si 活量を、従来のジルコニア系シリコンセンサーより精度良く、長時間にわたって測定できることがわかった。これらの結果をもとに、ムライト固体電解質によるシリコンセンサーは高炉鑄床での実機試験段階に入っている。

#### 6. フラックス成長法による酸化物の相平衡およびモルフォロジー

Ostwald 熟成機構を利用したフラックス成長法を用いて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系結晶を作製し、結晶およびフラックスの組成を化学分析およびEDXで定量することにより相平衡状態図を求めた。また、攪拌条件、フラックス組成などを変化させ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  全率固溶体結晶の形状、大きさおよび均一性について検討した。

リチウム系複合酸化物を正極に、炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池が注目されている。リチウム系複合酸化物の中で、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MnO}_x$  系は、従来、焼結により作製されているにすぎず、その正極としての性能は十分ではない。本研究では、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  系フラックスを用いた Li-Mn-O 系結晶の作製に関する基礎的研究に着手し、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  モル比  $> 2$  の条件下で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の板状結晶を得た。さらに、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}_x$  系状態図を求めている。